Ueber die

Ortho - Para - Dinitrobenzol - Sulfonsäure

und ihre Derivate

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

PAUL MOHR

AUS

MALTSCH a. d. ODER

(SCHLESIEN.)

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1886.

Seiner theuren Mutter

aus

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Diejenige Klasse organischer Verbindungen, die man mit dem Namen Sulfo- oder Sulfonsäuren belegt hat, und deren Glieder sämmtlich durch eine oder mehrere Sulfongruppen $\lessdot SO_3H$, construirt $\lessdot S\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}H$ ausgezeichnet sind, spielt in der Chemie eine nicht unbedeutende Rolle. Diese Verbindungen führen durch die Beweglichkeit und Umsetzungsfähigkeit der Sulfongruppen zu neuen Körperklassen und haben somit einmal ein ganz besonderes theoretisches Interesse; hinsichtlich der Ausbildung der Chemie weiter aber sind sie auch noch von grösserer Bedeutung für die Praxis geworden. Die Sulfonsäuren sind z. B. in der Farbentechnik oft ganz unentbehrlich. Fast überall da, wo ein gefärbter Körper durch seine Unlöslichkeit zum Färben untauglich ist, sucht man ihn dadurch brauchbar zu machen, dass man ihn in eine wasserlösliche Sulfonsäure überführt. Durch Bildung von Salzen wird die Farbkraft eines Körpers meistens erhöht, wenngleich auch zugestanden werden muss, dass dieselbe durch Einführung der Sulfongruppe verlieren kann. Durch Sulfonirung der Farbstoffe erhält man die „Säurefarben“: Die ver-

schiedenartigsten Säureblau, Säureroth, Säuregelb etc. Ich erinnere hier nur an die Mono- und Disulfonsäuren des Indigos, die schon lange in Anwendung sind, sowie an die O. N. Witt'schen Tropaeoline. [1])

Bei dieser grossartigen Bedeutung, welche die Sulfonsäuren für die Chemie haben, dürfte es bei einer Arbeit wie der vorliegenden, die über eine bestimmte Säure dieser Klasse handelt, unerlässlich sein, die bis jetzt bekannten Darstellungsweisen etwas eingehender zu beleuchten.

Die Zahl der Darstellungsmethoden für Sulfonsäuren ist bereits eine erhebliche und der Wichtigkeit der Stoffe angemessen.

Die beiden hauptsächlichsten Darstellungsmethoden für Sulfonsäuren sind: 1) Umsetzung der organischen Halogenverbindungen (Chloride, Bromide, Jodide) mit Hilfe der Alkalisulfite in Sulfonsäuren resp. sulfonsaure Salze. 2) Substituirung der am Kohlenstoff liegenden Wasserstoffatome durch Sulfongruppen, bewirkt durch Einwirkung von gewöhnlicher oder auch rauchender Schwefelsäure.

Collmann [2]) wandte im Jahre 1866 Natriumsulfit an, auf das er Jodmethyl einwirken liess und gelangte so zur Methylsulfonsäure.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. G. 1879, (XII), 258.

[2]) Ann. 148, 108. Tübingen 1865 u. 1866.

Gräbe [1]) liess schwefligsaures Kali auf Jodaethyl einwirken und erhielt aethylsulfonsaures Kali.

$$C_2 H_5 J + K_2 SO_3 = C_2 H_5 SO_3 K + KJ.$$

Diese Methode der Darstellung bewährte sich bis vor kurzer Zeit nur für Körper, die der Fettreihe angehören, oder bei den aromatischen nur dann, wenn das Halogen in einer fetten Seitenkette eingelagert ist.

So liess Böhler [2]) auf Benzylchlorid aequivalente Mengen neutralen schwefligsauren Kali's in concentrirter Lösung in einer aufwärts gerichteten Retorte, deren Hals er mit einem Kühlapparat in Verbindung setzte, einwirken. Nach mehrstündigem Kochen unterbrach er die Reaction, filtrirte die Flüssigkeit und engte sie auf dem Wasserbade ein. Beim Erkalten krystallisirte das benzylsulfonsaure Kali in farblosen glänzenden Krystallschuppen heraus.

Neuerdings ist es nun aber auch Willgerodt [3]) gelungen, in dem Pikrylchlorid, einer Verbindung, in welcher das Chlor mit einem Kohlenstoffatom des Benzolkernes verkettet ist, das Halogen durch die Sulfongruppe zu substituiren. Eine solche Deplacirung der Halogenatome durch die genannte Gruppe konnte nur bei denjenigen aromatischen

---

[1]) Ann. 146, 37.
[2]) Ann. 154, 50.
[3]) Journ. f. pr. Chem. neue Folge, Band 32, 117. 1885.

Körpern erwartet werden, in denen das Halogenatom durch Eintritt electronegativer Gruppen beweglich gemacht worden ist. Für einfache aromatische Halogenverbindungen ist die in Rede stehende Methode nicht anwendbar, weil die Halogenatome in denselben so fest am Kohlenstoff haften, dass sie von demselben durch kein Sulfit abzuspalten sind.

Zur Sulfonirung aromatischer Verbindungen mussten also andere Methoden aufgefunden werden. Und in der That wurde schon früh die zweite der oben angedeuteten Hauptsulfonirungsweisen für dieselben entdeckt, die an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt.

Freund [1]) liess auf Phenylwasserstoff, Benzol, (erhalten durch Destillation von Benzoësäure mit Kalk) ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Nach beendigter Reaction verdünnte er das Gemisch mit Wasser und neutralisirte die wässrige Lösung mit kohlensaurem Baryt. Nach dieser Methode können 1,2 oder 3 Wasserstoffatome gegen Sulfongruppen ausgetauscht werden. Die Zahl der eintretenden Sulfongruppen richtet sich einmal nach der Art des zu sulfonirenden aromatischen Körpers, weiter aber auch nach den Bedingungen, unter denen man die Schwefelsäure einwirken lässt. So erhält man z.B.,

[1]) Ann. 120, 77. 1861. Lemberg.

wie schon oben angegeben, wenn man Benzol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, Benzolmonosulfonsäure. Lässt man auf diese rauchende Schwefelsäure in der Wärme einwirken, so entsteht Benzoldisulfonsäure. Erst durch Erhitzen dieser Disulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid entsteht eine Benzoltrisulfonsäure. Zur Trennung der nebeneinander entstehenden verschiedenartigen Sulfonsäuren benützt man die verschiedene Löslichkeit der sulfonsauren Baryumsalze, der freien Säuren, ihrer Chloride etc.

Ausser diesen beiden, für die angedeuteten Körperklassen sehr brauchbaren Sulfonirungsmethoden, sind aber noch einige andere bekannt geworden, die hier nicht unerwähnt bleiben dürfen. Im Jahre 1848 gelang es Muspratt[1]), Sulfonsäuren durch Oxydation der Rhodanide darzustellen. So behandelte er Schwefelcyanäthyl mit ziemlich conc. Salpetersäure am Rückflusskühler und erhielt auf diesem Wege Aethylsulfonsäure.

Sehr nahe lag nun auch die Methode der Oxydation der Sulfhydrate und Disulfide mit conc. Salpetersäure.

Löwig [2]) war der Erste, der sich dieser Methode bediente. Er oxydirte Mercaptan mit Sal-

1) Ann. 65, 261.

2) Löwig org. Chemie B. II. S. 246.

petersäure und gelangte ebenfalls zur Aethylsulfonsäure.

Die beiden letzten Oxydationsmethoden sind eigentlich dieselben, denn die Sulfhydrate gehen ja beim Zusammentreffen mit Oxydationsmitteln in die Disulfide über. — Für gewöhnlich werden hier die folgenden beiden Umsetzungsgleichungen gegeben:

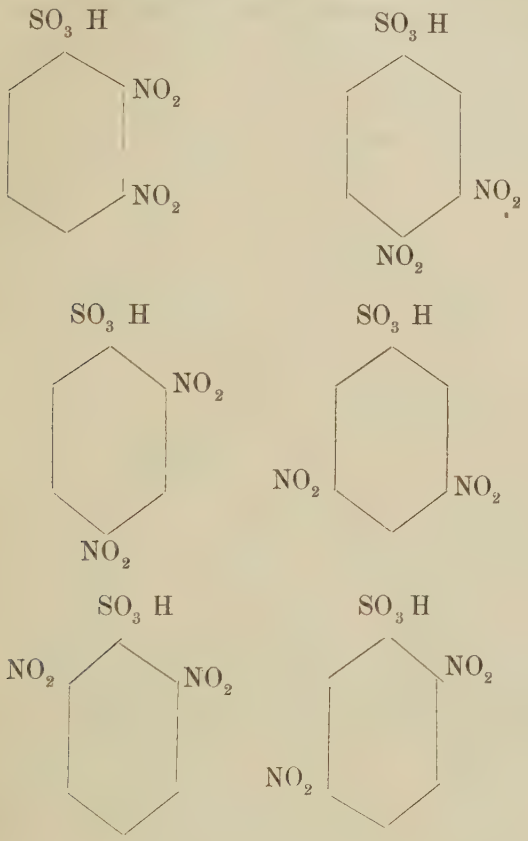
$$1)\ x - SH + O_3 = x - SO_3 H.$$

$$2)\ x - S - S - x + O_5 + H_2 O = 2\,x\,SO_3 H.$$

Alle diese Methoden sind mit mehr oder weniger Erfolg angewandt worden.

Da mir von Prof. Dr. C. Willgerodt die Aufgabe gestellt war, die o-p-Dinitrobenzolsulfonsäure darzustellen und genauer zu studiren, so interessirten mich zunächst die Arbeiten von Limpricht, welcher Nitrobenzolsulfonsäuren einmal durch Nitriren von Benzolsulfonsäure und weiter durch Sulfoniren von Dinitrobenzol erhalten hat.

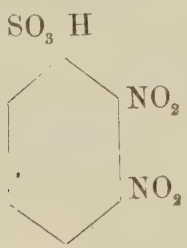
Von Dinitrobenzolsulfonsäuren sieht unsere Theorie die folgenden sechs Isomeren voraus:

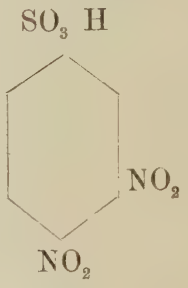


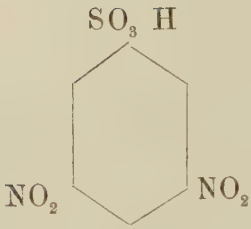
Bei dem Studium der über Benzolsulfonsäure vorhandenen Literatur stellte es sich heraus, dass von diesen sechs denkbaren Säuren drei von Limpricht [1]) und Sachse[2]) erhalten worden sind.

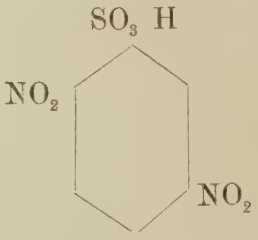
1) Ber. d. d. chem. G. IX, 554.
2) Ann. 188, 143.

Beide Forscher nitrirten reine Metanitrobenzolsulfonsäure und konnten also nur die eine oder andere der folgenden vier Säuren erwarten:

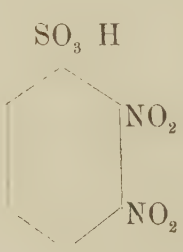








Sachse[1]) hat die entstandenen Sulfonsäure näher untersucht und die Structur der einen derselben der Formel:



entsprechend gefunden.

1) Ann. 188, 144.

Es ist somit die Ortho-Meta-Dinitrobenzolsulfonsäure oder die v-o-m-Dinitrobenzolsulfonsäure. Die vorher beschriebenen Darstellungsweisen für Nitro-Sulfonsäuren sind jedoch nicht die einzigen.

Ich schlug, um zu meiner Sulfonsäure zu gelangen, einen andern Weg ein. C. Willgerodt veröffentlicht in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft Einiges über ein Dinitrothiophenol.

Er benutzte die Eigenthümlichkeit des Halogenatomes in dem ortho-para-Dinitrobrombenzol:

$$(C_6 H_3 \underset{4}{NO_2} \underset{2}{NO_2} \underset{1}{Br}),$$

sich leicht gegen die Hydroxyl- oder Amidgruppe auszutauschen, und liess eine alkoholische Schwefelwasserstofflösung von Anilin auf α-Dinitrochlorbenzol einwirken. Bei dieser Operation erhielt er zwei Körper, die sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol von einander leicht trennen lassen.

Der leichtlöslichste von diesen beiden Körpern ist das α-Dinitrophenylanilin:

$$H N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_6 H_3 (NO_2)_2 \end{cases};$$

Das schwer lösliche, gelbe Pulver, das erst bei 272—280° C. schmilzt, hielt er für α-Dinitrophenylmercaptan:

$$H S - C_6 H_3 (NO_2)_2.$$

Bei Wiederaufnahme des Studiums dieser Verbindungen im Jahre 1884 fand derselbe, dass das vorliegende gelbe Pulver von dem Schmelzpunkt 280° C. nicht mehr das Dinitrothiophenol, sondern das demselben verwandte und leicht daraus entstehende Dinitrophenyldisulfid repräsentirt.

Da man aber auch durch Behandeln der Phenyl-Sulfide mit concentrirter Salpetersäure zu den Benzolsulfonsäuren gelangen kann, ging ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt von diesem Dinitrophenyldisulfid aus, welches ich mir nach dessen Angaben selbst darstellte.

Um grössere Mengen dieses Disulfides zu erhalten, verfährt man am besten in der Weise, dass man 10 g. Kalihydrat in wenig Wasser löst und mit 90-procentigem Alkohol zu 100 Cubikcentimeter auffüllt. Diese Lösung übersättigt man mit Schwefelwasserstoff und verwendet sie auf folgende Weise:

1,8 g Dinitrobrombenzol vom Schmelzpunkt 75°C. werden in Alkohol gelöst und allmählich unter beständigem Umrühren zu 10 Cubikcentimeter der Kaliumhydrosulfidlösung hinzugesetzt.

Die Einwirkung findet fast augenblicklich statt, was man an der Färbung der Flüssigkeit erkennen kann.

Dieselbe färbt sich nämlich sofort dunkel-

rothbraun und erscheint in dünnen Schichten durchsichtig. Nach und nach jedoch macht diese schöne Färbung einer schmutzigbraunen Platz, und gleichzeitig setzen sich an den Wandungen des Glasgefässes hellbraune Gebilde von der Grösse kleiner Sandkörner ab. Diese Abscheidung kann als Ende der Reaction angesehen werden.

Hierauf wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, welche das Dinitrothiophenol in Form von kleinen gelben Nädelchen herausfällt.

Diese Vorgänge finden durch folgende Gleichungen ihre Erklärung:

1) $C_6 H_3 (NO_2)_2 Br. + 2 HKS =$
$C_6 H_3 (NO_2)_2 SK + H_2 S + K Br.$

2) $C_6 H_3 (NO_2)_2 SK + H Cl =$
$C_6 H_3 (NO_2)_2 SH + K Cl.$

Dieses Dinitrothiophenol wird nun zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Dabei wird es zugleich durch den Sauerstoff der Luft zu Dinitrophenyldisulfid oxydirt.

$2 C_6 H_3 (NO_2)_2 SH + O =$
$(C_6 H_3 (NO_2)_2 S)_2 + H_2 O.$

Die Oxydation geht am besten von Statten, wenn man einen starken Luftstrom in die das

Dinitrothiophenol frisch gefällt enthaltende Flüssigkeit einführt.

Nicht allein durch den Sauerstoff der Luft wird das Dinitrothiophenol zu Dinitrophenyldisulfid oxydirt, sondern auch Chlor, Brom und Jod vermögen aus demselben das Disulfid zu erzeugen, wenn man diese drei Halogene auf das Mercaptid einwirken lässt.

$$2\,[C_6\,H_3\,(NO_2)_2\,S\,K] + Cl_2 = (C_6\,H_3\,(NO_2)_2\,S)_2 + 2\,KCl.$$

Das auf diese Weise erhaltene Product besteht aber nicht allein aus Dinitrophenyldisulfid, sondern aus einem Gemisch von Mono- und Disulfid.

Zur Entfernung des Monosulfides ist es nöthig, das Gemisch der beiden Sulfide in Alkohol zu kochen. Derselbe nimmt dabei eine schöne weingelbe Farbe an, die von dem gelösten Monosulfid herrührt. Letzteres scheidet sich jedoch beim Erkalten der Flüssigkeit in kurzer Zeit in gelbbraun gefärbten Krystallen wieder aus, wesshalb das in Alkohol so gut wie unlösliche Dinitrophenyldisulfid von dem gelösten Monosulfid möglichst schnell getrennt werden muss, was am besten durch Absaugen der Lösung geschieht.

Sollte das Dinitrophenyldisulfid noch nicht ganz von dem Monosulfid getrennt sein, was man an dem schon unter 240°C. eintretenden Schmelzen, das von einer schwachen Explosion begleitet wird,

erkennen kann, so braucht man es nur noch in Eisessig zu kochen, der die letzten Spuren des Monosulfides löst. Auch hier ist das Dinitrophenyldisulfid durch Absaugen von dem in Eisessig gelösten Monosulfid zu trennen. Das Dinitrophenyldisulfid kann durch Kochen mit Wasser bequem von dem anhaftenden Eisessig befreit werden.

Das reine Dinitrophenyldisulfid erscheint dem blossen Auge als ein oft helleres oder dunkleres, gelbes Pulver, unter dem Mikroscop dagegen als Nadeln. Eine weitere Eigenschaft, die es von dem Monosulfid unterscheiden lässt, ist die, dass es bei einer Temperatur von 280° C., ohne vorher zu schmelzen, explodirt. Die Explosion tritt oft später, oft aber auch früher ein; selten schmilzt es dabei. Schmelzpunkt und Explosionspunkt fallen aber auch oft zusammen. Bei 240° C. färbt sich das Dinitrophenyldisulfid dunkelbraun, welche Erscheinung wahrscheinlich als Anzeichen einer Zersetzung angesehen werden kann.

Was die Löslichkeit des Dinitrophenyldisulfides anlangt, so ist es in Wasser, Alkohol, Aether, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast unlöslich, während Benzol, Aceton und Eisessig geneigt sind, wenig davon aufzunehmen. Das zur Darstellung des Dinitrophenyldisulfides

erforderliche Dinitrobrombenzol erhielt ich auf folgende Weise:

Je 100 g Monobrombenzol wurden in der Kälte mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. Da die Einwirkung eine sehr heftige ist, thut man gut, den Kolben vorsichtig abzukühlen, bis die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse erstarrt. Diese besteht nun zum grössten Theil aus p-Mononitrobrombenzol neben wenig Dinitrobrombenzol. Um nun dieses p-Mononitrobrombenzol in Dinitrobrombenzol überzuführen, setzt man ein neues Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zu und erhitzt längere Zeit am Rückflusskühler. Dabei scheidet sich das Dinitrobrombenzol als braune ölige Masse aus, die in Wasser gegossen, fest wird. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es dann in schönen Krystallen heraus, die den Schmelzpunkt von 75^0 C. zeigen.

Darstellung der Dinitrobenzolsulfonsäure aus Dinitrophenyldisulfid vermittelst rauchender Salpetersäure.

Wie schon früher bemerkt worden ist, kann man auch aus den Phenylsulfiden und Phenyldisulfiden Sulfonsäuren erhalten, indem man die Schwefelatome derselben durch rauchende Salpetersäure in die Sulfongruppen verwandelt.

Ich bediente mich dieser Methode und behandelte das Dinitrophenyldisulfid, welches vorher vollständig getrocknet worden war, mit rauchender Salpetersäure, die nach Gutdünken aber immer im Ueberschuss hinzugefügt wurde, in einem Glaskolben.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt dieselbe sehr wenig auf das Dinitrophenyldisulfid ein, wesshalb ich mich veranlasst sah, die Temperatur zu erhöhen. Der Kolbeninhalt wird in einem Sandbade so lange — ungefähr 2—3 Stunden — zum Kochen erhitzt, bis sich nur noch wenig unangegriffenes Dinitrophenyldisulfid aus der sich bei diesem Vor-

gang dunkelbraun färbenden Salpetersäure beim Erkalten ausscheidet.

Die Reaction vollzieht sich unter starker Entwicklung von Untersalpetersäure. Die dunkelbraune Flüssigkeit, die aus einem Gemisch von Salpetersäure und Sulfonsäure besteht, wird darauf mit viel Wasser verdünnt, wobei sich gewöhnlich noch Spuren von unzersetztem Dinitrophenyldisulfid ausscheiden, die man durch Abfiltriren entfernt. Das gewonnene Filtrat wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Vertreibung der noch vorhandenen Salpetersäure erhitzt. Da dieselbe dabei nur sehr langsam entweicht, so muss man zu ihrer vollständigen Vertreibung die Schale von Zeit zu Zeit wieder mit Wasser anfüllen. Nach wiederholtem Eindampfen und Wiederauffüllen mit Wasser gelangt man schliesslich zu einer salpetersäurefreien wässerigen Lösung der o-p-Dinitrobenzolsulfonsäure.

Ueber die Darstellung dieser Säure will ich schliesslich noch bemerken, dass man die rauchende Salpetersäure niemals auf erwärmtes α-Dinitrophenyldisulfid giessen darf, weil sonst die Einwirkung der Salpetersäure eine zu heftige wird, und zu theilweiser Verbrennung unter Feuererscheinung führen kann. Hierbei entsteht ein Körper, der aus der Salpetersäure in langen, durchsichtigen, gelb gefärbten Nadeln, die bei

165° C. uncorr. schmelzen, herauskrystallisirt. Dieselben sind in Wasser unlöslich und werden beim Trocknen an der Luft mattglänzend.

Diese merkwürdige Umsetzung entdeckte ich zufällig, indem ich die mit Eisessig ausgekochte Verbindung auf dem Wasserbade trockuete und alsdann sofort, ohne abzukühlen, Salpetersäure zufügte.

Alle übrigen Versuche, die o-p-Dinitrobenzolsulfonsäure auf anderem Wege zu gewinnen, sind bis jetzt fehlgeschlagen; dieselben verdienen desshalb nur einer kürzeren Erwähnung.

Zunächst lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf weitere Oxydationsmittel für das als Ausgangsmaterial dienende Disulfid, als solche wurden nach einander übermangansaures Kali, Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd erprobt.

Oxydation des Dinitrophenyldisulfides mit übermangansaurem Kali.

Zu diesem Ende setzte ich zu dem in Wasser suspendirten Disulfid übermangansaures Kali. Dasselbe wirkte in der Kälte nicht ein und auch nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade konnte keine Bildung von Sulfonsäure constatirt werden.

Oxydationsversuch vermittelst Chromsäure.

Bei diesem Versuch benutzte ich eine Auflösung von Chromsäure in Eisessig. Obgleich die Chromsäure eine bedeutend grössere Fähigkeit oxydirend zu wirken besitzt, als das übermangansaure Kali, so war auch hier keine Einwirkung auf das Dinitrophenyldisulfid zu bemerken.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Ebenso wenig, wie die beiden vorhergehenden Oxydationsmethoden von irgend welchem Erfolge begleitet gewesen waren, ebenso wenig waren bei diesem Versuch, den ich in der Weise ausführte, dass ich das Dinitrophenyldisulfid mit einer conc. wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme behandelte, irgend welche Oxydationserscheinungen wahrzunehmen.

Dinitrobenzolsulfonsäure.

Die Dinitrobenzolsulfonsäure ist sehr hygroscopisch und kann nur im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht werden. Unter diesen Verhältnissen krystallisirt sie in grossen hellgelben, durchsichtigen, säulenförmigen wasserhaltigen Krystallen, die allmählich undurchsichtig werden und eine etwas dunklere Färbung annehmen. Auch im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt, erleiden die Krystalle diese Veränderung. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 106—108° C. (uncorr.) Gegen Lösungsmittel verhält sich diese neue Säure verschieden; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkalien, Alkohol; schwer löslich in Aether und kaltem Eisessig, während sie beim Erhitzen des letzteren in Lösung geht, unlöslich ist die Verbindung in Benzol, siedendem Chloroform und siedendem Petroläther. In Wasser und allen neutralen oder auch sauren Lösungsmitteln löst sie sich mit gelblicher Farbe. Dagegen tritt beim Versetzen der Säure mit überschüssigen Lösungen der Alkalien sofort schon in der Kälte eine dunk-

lere Färbung auf, die aus dem Uebergang der Sulfonsäure in das Phenol sehr leicht erklärlich ist. So erhält man, wenn man die Säure mit Kalilauge erhitzt und erkalten lässt, die charakteristischen langen gelben Nadelausscheidungen von Dinitrophenolkalium, die Zersetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_3 K + 2 KOH =$$

$$C_6 H_3 (NO^2)_2 OK + SO_3 K_2 + H^2 O$$

Mit Baryumhydroxyd und Kalkhydrat tritt nur beim Kochen Umsetzung ein.

Beim Erhitzen der Säure mit Anilin ohne Zusatz von Alkohol entweicht schwefelige Säure, was deutlich am Geruch und an der Grünfärbung eines mit saurem chromsaurem Kali angefeuchteten Papierstreifens zu erkennen ist. Es sind dabei 2 Körper entstanden, von denen der eine das bei 156° C. schmelzende Dinitrophenylanilin vorstellt. Der andere, ein weisser Körper von hohem Zersetzungspunkt, durfte wohl als secundäres Produkt anzusehen sein, das nicht näher untersucht wurde.

Setzt man zu der wässrigen Lösung der Säure Kaliumhydrosulfid, so setzt sie sich schon in der Kälte um, und mit Salzsäure kann das Dinitrophenylsulfid ausgeschieden werden.

2 g. der Säure wurde mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang auf 120—130° C. erhitzt. Nach dem Erkalten fanden sich in der Röhre gelb gefärbte Krystalle vor, die den Schmelzpunkt 176—178° C. uncorr. zeigten und als Dinitranilin angesprochen wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen sie bei 175—176° C. uncorr.

Schwefelbestimmung der Dinitrobenzolsulfonsäure.

$C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_3 H + 3H_2 O$

Diese Bestimmung ist theils wegen der schweren Oxydirbarkeit des Schwefels in den Sulfonsäuren, theils wegen der wasseranziehenden Eigenschaft der Dinitrobenzolsulfonsäure mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft. Zur Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure wird am besten die Methode des Schmelzens mit Kalisalpeter und kohlensaurem Natron angewendet werden, da rauchende Salpetersäure auf die Dinitrobenzolsulfonsäure erst bei einer Temperatur von 250°C. und darüber im zugeschmolzenen Rohr einwirkt. Nach 6 stündigem Erhitzen auf eine Temperatur von 200° C. erhielt ich noch keine Abspaltung von Schwefelsäure. Steigerte ich aber die Temperatur bis auf 250—300° C., so explodirte die Röhre in der Regel und, wenn dies nicht geschah, war die Umsetzung eine unvollkommene ; Schwefelsäure war indessen in einem solchen Falle nachzuweisen.

Man verfährt wegen dieses Umstandes am besten auf folgende Weise:

Eine durch Abpressen mit Filtrirpapier und Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume von dem hygroskopisch anhaftenden Wasser befreite, abgewogene Menge der Säure wird mit einem Gemisch von 1 Theil Kalisalpeter und 5 Theilen saurem, kohlensaurem Natron in einer Glasröhre so lange erhitzt, bis die ausgeschiedene Kohle vollständig verbrannt ist. Die weisse, zusammengesinnterte, zum Theil geschmolzene Masse wird in heissem Wasser gelöst und filtrirt. Das erhaltene Filtrat wird mit Chlorbaryum versetzt, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt wird.

Angew. 0,336 g. wasserhaltige Säure

Erhalten: 0,2695 g. Ba SO_4 = 0,0369 g. S.

Berechnet auf $C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_3 H + 3 H_2 O$ = 10,59% S

Gefunden: 10,98% S.

Krystallwasserbestimmung.

Angewendet: 0,2935 g Säure.

Diese verloren beim Trocknen im Luftbade bei 130° C. 0,0520 gr. Wasser; es wurden somit gefunden 17,71%.

Berechnet für die 3 Mol. $H_2 O$ haltige Säure 17,88% $H_2 O$.

Elementaranalyse der Säure.

Zur Verbrennung wurde die Säure über Schwefelsäure getrocknet und somit mit ihrem Krystallwasser analysirt; die Operation in einem Bajonettrohr mit chromsaurem Blei ausgeführt. Das Resultat war folgendes:

0,3512 g. der wasserhaltigen Säure ergaben:

0,3050 g. CO_2 = 23,66% C.

0,0927 g. H_2O = 2,93% H.

Berechnet auf $C_6H_3(NO_2)_2SOH + 3H_2O$:

23,84% C 3,31% H.

Dass bei der Verbrennung zu wenig Wasserstoff gefunden wurde, ist dadurch zu erklären, dass die Substanz schon beim Trocknen über Schwefelsäure einen Theil ihres Krystallwassers abgegeben hatte.

Stickstoffbestimmung.

Diese Bestimmung ergab folgendes Resultat:

Gef. 9,47% N —

Berechnet: auf $C_6H_3(NO_2)_2SO_3H + 3H_2O$

9,89 % N.

Salze der o-p-Dinitrobenzolsulfonsäure.

Die Alkalisalze dieser Säure lassen sich in der Weise gewinnen, dass man die berechneten Mengen der gelösten Alkalien kalt zu der Säure hinzufügt, bis dieselbe gesättigt ist; zur Neutralisation können auch die Alkalicarbonate angewendet werden, die man in gleicher Weise hinzufügt. Ein Ueberschuss der alkalisch reagirenden Flüssigkeiten ist zu vermeiden, da ein solcher zur Zerlegung der Salze führt.

Das Kaliumsalz:

$C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_3 K$.

Zur Darstellung des Kalisalzes bereitete ich mir eine wässerige Kalihydratlösung, von der 1 Cubikcentimeter zur Neutralisation eines Grammes der freien Säure genügte, und liess diese aus einer Bürette in die wässerige Lösung der Säure fliessen. Aus der wässrigen Lösung, zu der ich noch etwas Alkohol hinzusetzte, krystallisirte dann das Kaliumsalz in hellgelben, sehr grossen, durchsichtigen Platten von verschiedener Dicke. Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser und verpufft beim

Erhitzen. Dasselbe löst sich leicht in Wasser mit gelblicher Farbe auf und kann längere Zeit gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Selbst beim Erhitzen der wässrigen Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C. erfolgt keine Umsetzung.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Kali glühte ich dasselbe mit conc. Schwefelsäure im Platintiegel ab.

Angewendet: 0,512 g. Kalisalz.
Erhalten: 0,157 g. $K_2 SO_4$ = 0,070 g. K.

Gefunden: 13,67% K.
Berechnet: 13,63% K.

Das Natriumsalz:
$C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_3 Na + H_2 O$,
wurde ausser der gedachten Darstellungsweise dadurch erhalten, dass das Baryumsalz mit schwefelsaurem Natrium umgesetzt wurde. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in gelben, durchsichtigen Krystallen heraus.

Krystallwasserbestimmung.

0,4390 g. wasserhaltiges Salz verlor bei zweistündigem Erhitzen auf 150° C. 0,0280 g. $H_2 O$.

Gefunden: 6,37% H_2O —

Berechnet: 6,25% H_2O.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Natrium glühte ich dasselbe mit conc. Schwefelsäure ab.

Angew.: 0,0865 g. Natronsalz.

Erhalten: 0,020 g. Na_2SO_4 = 0,0064 g. Na.

Gefunden: 7,39% Na.

Berechnet: 7,98% Na.

Das Ammoniumsalz:

$C_6H_3(NO_2)_2SO_3NH_4$.

Es wurde erhalten durch vorsichtiges Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniakflüssigkeit. Aus Wasser krystallisirt es in schönen, hellgelben, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Blättchen. Das Salz ist nicht analysirt worden.

Das Baryumsalz:

$(C_6H_3(NO_2)_2SO_3)_2Ba + H_2O$.

Dasselbe wurde erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in hellgelben, durchsichtigen Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Zur Bestimmung des Gehaltes an Baryum wurde das Salz mit conc. Schwefelsäure abgeglüht.

Krystallwasserbestimmung.

Angew.: 0,286g. wasserhaltiges Salz.
Beim Erhitzen auf 160—200° C. verlor dasselbe
0,008 g. H_2O = 2,79% H_2O.
Berechnet: 2,77% H_2O.

Baryumbestimmung.

0,219 g. wasserhaltiges Salz gaben mit conc. Schwefelsäure abgeglüht:

0,0782 g. Ba SO_4 = 0,0461 g. Ba.

Gef.: 21,04% Ba.
Berechnet: 21,11% Ba.

Das Strontiumsalz wurde mit Hilfe von Strontiumcarbonat und der Säure gewonnen; es ist in Wasser sehr leicht löslich; dasselbe wurde aus dem Grunde nicht analysirt, weil keine wohl ausgebildeten Krystalle erzielt werden konnten.

Das Calciumsalz:

$(C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_3)_2 Ca + 2 H_2O$

Es wurde durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten. Aus der wässrigen Lösung krystallisirte es in schönen, gelben, durchsichtigen Prismen, die bei längerem Liegen an der Luft dunkler werden.

Krystallwasserbestimmung.

0,1745 g. des Salzes lieferten, bei 145—170°C. getrocknet, 0,010 g. Wasser; und beim Abglühen mit Schwefelsäure 0,0425 g. Ca SO_4 = 0,0125 g. Ca. Es wurden somit für das wasserhaltige Salz

Gefunden:	Berechnet:
Ca 7,1%	7,0%
H_2O 5,7%	6,3%

Das Zinksalz:

$$(C_6H_3(NO_2)_2SO_3)_2Zn + 6H_2O,$$

wurde dargestellt durch Neutralisation der in Wasser gelösten freien Säure mit kohlensaurem Zink. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in hellgelben Blättchen mit 6 Molecülen Krystallwasser. Zur Bestimmung des Gehalts an Zink, wurde das in Wasser gelöste Salz mit kohlensaurem Natron siedend heiss gefällt. Das kohlensaure Zink wurde abfiltrirt, schwach geglüht und als Zinkoxyd gewogen.

Krystallwasserbestimmung.

0,458 g. Zinksalz verlor nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° C.

0,0755 g. H_2O = 16,48% H_2O

Berechnet auf 6 Mol. Krystallwasser:

16,19% H_2O

Erhalten: 0,056 g. Zn O = 0,0449 g. Zn

Gefunden: 9,81% Zn

Berechnet: 9,74% Zn.

Das Bleisalz:

$(C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_3)_2 Pb + 3 H_2 O$,

wurde durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Blei erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in grossen, durchsichtigen, hellgelb gefärbten Tafeln mit 3 Mol. Krystallwasser. Da das Salz, über Schwefelsäure gestellt, schon einen Theil des Krystallwassers abgiebt, so hat man dasselbe für analytische Zwecke nur zwischen Fliesspapier abzupressen und an der Luft zu trocknen.

Krystallwasserbestimmung.

0,350 gr. wasserhaltiges Salz verlor beim Erhitzen bis auf 160—180°C

0,024 g. $H_2 O$ = 6,85% $H_2 O$;

Berechnet: 7,15% $H_2 O$

Angewendet: 0,267 g. entwässertes Salz;

Erhalten: 0,115 $PbSO_4$ = 0,078 g Pb

Gefunden: 29,21% Pb

Berechnet: 29,52% Pb.

Versuch die Sulfongruppe durch Schmelzen des Dinitrobrombenzols mit saurem schwefligsaurem Natron einzuführen.

Die Sulfonsäuren der Fettreihe können, wie schon bekannt, ausser durch Oxydation der Sulfhydrate vermittelst Salpetersäure auch durch Einwirkung von Natriumsulfit auf die Halogenverbindungen dargestellt werden.

Diese von A. Strecker[1]) angegebene Methode findet bei den Körpern der aromatischen Reihe wenig und zwar nur dann Anwendung, wenn das am aromatischen Kern gelagerte Halogenatom durch den Hinzutritt electronegativer Gruppen gelockert wird. So gelang es Willgerodt[2]), die Pikrylsulfonsäure durch Kochen von Pikrylchlorid mit einer alkoholischen wässerigen Lösung des prim. Natriumsulfites, das im Ueberschuss zugesetzt wurde, zu erzielen.

In derselben Weise, wenn auch unter verstärkten Bedingungen, hoffte ich das Bromatom im α-Dinitrobrombenzol durch die Sulfongruppe mit dem prim. Natriumsulfit ersetzen zu können; da ja die Beweglichkeit dieses Bromatoms durch eine ganze Reihe von Reactionen erwiesen ist. — Zu

---

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1868 Seite 585.

[2]) Journ. pr. Chem. N. F. 32, p. 117.

dieser Annahme war ich um so mehr berechtigt, da sich auch das Laubenheimer'sche m-p-Dinitrochlorbenzol bei der Einwirkung von Natriumsulfit in der gewöhnlichen Weise umsetzt und eine Nitrogruppe mit der Sulfongruppe (SO_3H) vertauscht.

Bei der Ausführung meines Versuches wurde indessen nicht neutrales, sondern saures Natriumsulfit verwendet. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

Abgewogene Mengen des Dinitrobrombenzols wurden mit der berechneten Menge von saurem schwefligsaurem Natrium unter Zusatz von wenig Alkohol in Röhren eingeschlossen. Diese wurden zuerst mehrere Stunden auf 100° C. erhitzt; später wurde jedoch die Temperatur auf 160°C. gesteigert, da bei 100°C keine Einwirkung erfolgt war. Der Röhreninhalt, der sich bei dieser Temperatur dunkelbraun gefärbt hatte, wurde mit heissem Wasser versetzt, wobei ein fester dunkel gefärbter Körper ungelöst zurückblieb. Dieser wurde abfiltrirt und getrennt von dem Filtrat untersucht. Letzteres wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, in dem sich die Sulfonsäure, wenn eine solche entstanden wäre, hätte lösen müssen. Der in Alkohol unlösliche Theil, der grösstentheils aus schwefelsaurem Natrium bestand, wurde abfiltrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Hierbei schied sich jedoch keine Sulfonsäure aus,

sondern nur Spuren von schwefelsaurem Natrium, die sich in dem nicht ganz wasserfreien Alkohol gelöst hatten.

Den festen, dunkelbraunen, in Wasser unlöslichen Körper behandelte ich mit Aether, in dem er sich beim Erwärmen löste. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte er dann in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt bei 75°C., die als Dinitrobrombenzol angesprochen wurden, heraus. Die Krystalle des Dinitrobrombenzols wurden gewogen, wobei sich herausstellte, dass das Gewicht derselben mit dem Gewicht der angewandten Menge fast genau übereinstimmte. Durch diese Versuche wurde gezeigt, dass das saure schwefligsaure Natrium auf o-p-Dinitrobrombenzol bei einer Temperatur von 160° C. nicht einzuwirken im Stande ist. Ob sich diese Umsetzung bei höherer Temperatur vollzieht, haben wir nicht weiter untersucht; es wäre dies indessen sehr wohl möglich, vorzüglich dann, wenn man einen grossen Ueberschuss des prim. Sulfites der Röhre einverleibt. Es muss somit durch spätere Versuche festgestellt werden, ob sich auf diesem Wege die Sulfongruppe einführen lässt.

o-p-Dinitrobenzolsulfonsäurechlorid:

$C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_2 Cl.$

Zu seiner Darstellung ging ich von dem dinitrobenzolsulfonsauren Kalium aus, welches ich in vollkommen trockenem Zustande mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Röhren einschloss. Ich beschickte jede Röhre mit 2 g. Kaliumsalz und dem diesen entsprechenden Gewicht von 1,458 gr. Phosphorpentachlorid und erhitzte dieses Gemenge 2 Stunden auf 160° C. Der Röhreninhalt, der nach dem Erkalten eine braune, dickflüssige Masse vorstellte, wurde auf Zusatz von Wasser aus der Röhre entfernt.

Hierbei schied sich das Sulfonsäurechlorid von dem darüberstehenden Wasser als schwere, ölige Masse ab, die ich mit Aether ausschüttelte, in welchem sie sich leicht löst. Die ätherische Lösung trennte ich nun mit Hilfe eines Scheidetrichters von der anderen Flüssigkeit und überliess sie der Krystallisation. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte dann das Sulfonsäurechlorid in wasserhellen, säulenförmigen Krystallen, die zu

ihrer Reinigung mehrere Male aus Chloroform umkrystallisirt wurden. Das Sulfonsäurechlorid schmilzt bei 102° C. (uncorr).

Chlorbestimmung.

Diese wurde nach Carius ausgeführt.

Angewendet: 0,214 g. Dinitrobenzolsulfonsäurechlorid.

Erhalten: 0,007 g. met. Silber, welchem 0,002 g. Cl entsprechen, dazu

0,110 g. Ag Cl = 0,0272 g. Cl

0,002 g. Cl

0,0292 g. Cl =

13,64% Chlor.

Berechnet: 13,32% Cl.

Bezüglich der Darstellung des Dinitrobenzolsulfonsäurechlorides möchte ich noch bemerken, dass die Chlorirung nur im zugeschmolzenen Rohre vorzunehmen ist, da bei der Chlorirung im Glaskolben nur ganz geringe Spuren von Sulfonsäurechlorid erhalten wurden.

o-p-Dinitrobenzolsulfonsäureamid:

$C_6 H_3 (NO_2)_2 SO_2 NH_2$.

Ich stellte dasselbe aus dem Sulfonsäurechlorid dar, indem ich in die ätherische Lösung desselben trockenes Ammoniakgas einleitete. Die Lösung trübte sich nach kurzer Zeit von dem sich abscheidenden Chlorammonium, welches abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte dann ein Theil des Amides in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln heraus, ein anderer Theil war von dem entstandenen Chlorammonium mechanisch eingeschlossen und konnte durch Erwärmen mit absolutem Alkohol, der mehr davon aufzulösen vermag, als das gleiche Volumen Aether, von dem Chlorammonium getrennt werden. Auch aus Alkohol krystallisirt es in denselben Nadeln. Es schmilzt bei 154° C. (uncorr). Auf Zusatz von Kalilauge tritt Gelbfärbung ein unter Entwicklung von Ammoniakgas. Eine Stickstoffbestimmung konnte wegen der geringen Ausbeute nicht ausgeführt werden.

Versuch, eine oder beide Nitrogruppen der Dinitrobenzolsulfonsäure zu reduciren.

Bei diesem Versuch behandelte ich meine Dinitrobenzolsulfonsäure mit concentrirter Salzsäure, worin sich dieselbe mit gelber Farbe löst; die Lösung wurde mit Zinn versetzt und mehrere Stunden lang erhitzt; hierbei veränderte sich jedoch das Aussehen der Flüssigkeit in keiner Weise; dieselbe wurde nach einiger Zeit von dem unangegriffenen Zinn abgegossen. Die abgegossene Flüssigkeit, die Zinnchlorür und eine Lösung von salzsaurer Amidonitro- oder Diamido-Benzolsulfonsäure enthalten musste, falls eine Reduction stattgefunden hatte, befreite ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn, das ich als Schwefelzinn abfiltrirte. Das Filtrat, eine trübe Flüssigkeit vorstellend, wurde zur Vertreibung der freien Salzsäure zur Trockene eingedampft. Den Rückstand untersuchte ich näher und fand, dass beim Behandeln desselben mit Wasser sich nur ein Theil löste. Der unlösliche Theil bestand aber nur aus abgeschiedenem

Schwefel, der beim Erhitzen mit blauer Flamme verbrannte. Den in Wasser löslichen Theil concentrirte ich durch Eindampfen und brachte ihn im Exsiccator zur Krystallisation. Die sich dabei abscheidenden Krystalle zeigten den Schmelzpunkt bei 108° C, der sie als Dinitrobenzolsulfonsäure erkennen liess.

Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Dinitrobenzolsulfonsäure erhielt ich ebenfalls keine Bildung eines Reductionsproductes. Sachse[1]) gelangte bei der Reduction der Dinitrobenzolsulfonsäure, in der die Nitrogruppen in ortho- und meta-Stellung zur Sulfongruppe stehen, zu einer Diamidobenzolsulfonsäure.

Die von mir angestellten Versuche, im Gegensatze zu dem von Sachse erhaltenen Resultat berechtigen wohl zu der Ansicht, dass vielleicht von der Stellung der Nitrogruppen zur Sulfongruppe oder von der Stellung der Nitrogruppen zu einander die Reductionsfähigkeit der Nitrogruppen abhängig sei. Da nun in der von mir dargestellten Dinitrobenzolsulfonsäure die Nitrogruppen in der Stellung 2 und 4 stehen, so ist wahrscheinlich in dieser Lagerung der Nitrogruppen der Grund für die Nichtreducirbarkeit derselben zu suchen.

---

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 188, 148.

Vorstehende Untersuchungen sind im chemischen Universitäts-Laboratorium des Herrn Prof. Dr. CLAUS zu Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT ausgeführt worden.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Ad. CLAUS und Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Paul Mohr.